

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

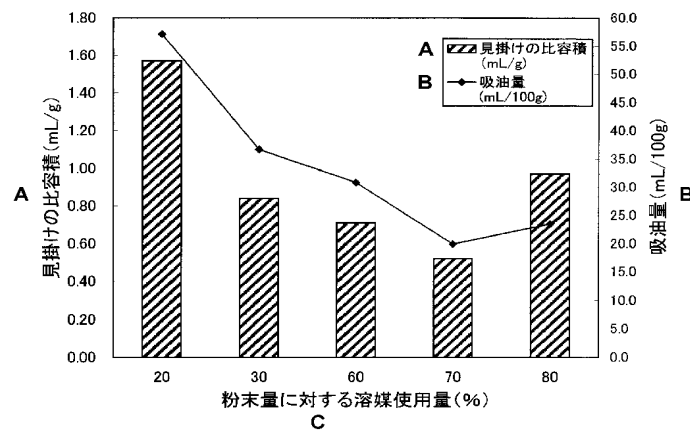
(10) 国際公開番号
WO 2005/079739 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/42 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 黒沢 卓文 (KUROSAWA, Takafumi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 上田 裕美 (UEDA, Hiromi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 山口 和弘 (YAMAGUCHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 金丸 哲也 (KANAMARU, Tet-suya) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001915
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-042231 2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SUN-BLOCK COSMETIC

(54) 発明の名称: 日焼け止め化粧料



A... APPARENT SPECIFIC VOLUME (mL/g)

B... AMT. OF OIL ABSORBED (mL/100g)

C... AMT. OF SOLVENT USED RELATIVE TO AMT. OF POWDER (%)

(57) Abstract: A sun-block cosmetic comprising specified hydrophobicized zinc oxide powder (a), decamethylcyclopentasiloxane (b) and C₆-C₁₂ alkyltrimethicone. Thus, there is provided a sun-block cosmetic wherein hydrophobicized powder capable of exerting striking effects of low oil absorption and small apparent specific volume, as an ultraviolet scatterer, is stably blended in a sun-block cosmetic, thereby strikingly enhancing cleaning easiness after application.

(57) 要約: (a) 特定の疎水化処理酸化亜鉛粉末と、(b) デカメチルシクロペンタシロキサンと、(c) C₆~C₁₂のアルキルトリメチコンとを含有する日焼け止め化粧料である。低吸油量、見掛けの比容積が低いという顕著な効果を有する疎水化粉末を、紫外線散乱剤として、日焼け止め化粧料に安定に

[続葉有]

WO 2005/079739 A1



(74) 代理人: 高野 俊彦 (TAKANO, Toshihiko); 〒1620834
東京都新宿区北町 3 2-8 0 2 高野国際特許事務所
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

日焼け止め化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、特定の疎水化処理酸化亜鉛粉末を配合した日焼け止め化粧料に関する。さらに詳しくは、化粧もちに優れながら、特に洗浄性を改良した乳化日焼け止め化粧料に関する。

[0002] なお、本発明に使用する特定の微粒子酸化亜鉛粉末は、撥水性・撥油性に優れた紫外線散乱剤として、低吸油量、見掛けの比容積が低いという顕著な効果を有するので、日焼け止め化粧料に安定配合することが可能であり、配合粉末として極めて有用である。

背景技術

[0003] 太陽光線の紫外線のうち、中波長紫外部の波長280～320nmは、皮膚にサンバーンと呼ばれる紅班を引き起こし、ひどい場合は、火傷と同様の水泡を起こす。また、長波長紫外部の波長320～400nmは、皮膚の黒化をもたらし、いずれの波長も長期に渡って繰り返し作用すると皮膚の老化を促進することが知られている。

[0004] 紫外線による肌への悪影響を防御するためには、紫外線吸収剤や紫外線防御粉体を配合した日焼け止め化粧料が使用されている。

[0005] このうち、長波長紫外部領域を効果的に防御し、かつ可視部の透明性が高い素材として微粒子酸化亜鉛粉末が使用されている。また、耐汗性の点で、W/O型乳化組成物が良好であることが知られている。

[0006] W/O型乳化組成物に、微粒子酸化亜鉛を配合する場合、製剤の安定性の観点から表面処理が必要である。しかしながら、表面処理が不均一であると亜鉛イオンが溶出して系の安定性を害することがあり、微粒子酸化亜鉛は、表面処理方法及びW/O型乳化組成物への安定配合が極めて困難な粉末であった。

[0007] 一方、メイクアップ化粧料においては、化粧崩れを防止する目的で顔料表面を撥水处理または撥水・撥油処理することによって、顔料に耐皮脂性を与える技術が知られている。例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物にて表面処理に関する

技術が特許文献1〜4に記載されている。また、特許文献5には、アクリル−シリコン系グラフト共重合体で表面被覆された粉体を配合した化粧料が記載され、肌への付着性、使用性を改良している。

[0008] そして、上記技術をさらに改良したものとして、特許文献6には、本発明に使用する一般式(1)のリン酸エステルと一般式(2)のエステルとで、化粧料用顔料粉末を表面処理して疎水化する技術が開発されている。

[0009] 特許文献6に示された疎水化処理顔料は、化粧料中に容易に分散させることができ、しっとりとした使用感触を与えるとの効果を解決すべき課題とするものである。そして、その段落「0019」には、表面被覆される各種の化粧料用顔料として、多くの無機顔料、有機顔料および樹脂粉体顔料が例示されており、また、その実施例には、具体的に、酸化チタン、セリサイト、マイカ、タルク、黄酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄の顔料を疎水化処理した顔料粉末を配合した化粧料が開示されている。

[0010] しかしながら、特許文献6には、一般的に顔料粉末とは異なり透明性が高く、長波長紫外線の散乱剤である微粒子酸化亜鉛粉末の表面処理する方法については一切記載されておらず、また、本願発明によって達成される微粒子酸化亜鉛粉末の低吸油量化及び見掛けの比容積を低くする新たな課題及びその顕著な効果についても一切示唆されてはいない。

[0011] 一方、サンスクリーン等の日焼け止め化粧料はプールや海水浴で使用されることから、撥水性や撥油性が要求され、何度も塗り直す必要がないように、化粧持ち(撥水性・撥油性)の優れたものが要求されている。そのため、疎水性粉末を配合した油中水型乳化化粧料が日焼け止め化粧料として利用されている。疎水性粉末を配合した油中水型乳化化粧料は、例えば特許文献7〜10に記載されている。化粧もちを向上させる技術としては通常油分よりもさっぱりした使用性で、撥水効果が高いオイルや樹脂成分を配合することが常套手段として用いられている。

しかしながら、使用後にはこれらの成分が残存してしまいシャワー等で洗浄し難くなってしまうといった課題があった。

特許文献1:特許第2724257号公報

特許文献2:特許第2672913号公報

特許文献3:特公平5-86984号公報

特許文献4:特開平3-246210号公報

特許文献5:特開平5-339125号公報

特許文献6:特開2001-302455号公報

特許文献7:特許第2691654号公報

特許文献8:特開平11-246330号公報

特許文献9:特開平9-202714号公報

特許文献10:特開平6-321735号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 発明者らは上述の観点に鑑み、透明性の高い紫外線散乱剤として有用な微粒子酸化亜鉛粉末に着目し、撥水性・撥油性に優れ、かつ、W/O型乳化型日焼け止め化粧料に安定配合し易い表面処理方法を鋭意研究した結果、特許文献6に記載されている特定のリン酸エステルと共重合体エステルとで同時処理する表面処理方法において、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛粉末を使用し、該酸化亜鉛粉末を分散させる溶媒の使用量を該酸化亜鉛粉末に対して30〜90質量%の範囲で行うと、低吸油量かつ見掛けの比容積が低いという顕著な効果を発揮する微粒子酸化亜鉛粉末が製造出来ることを見出した。

[0013] この微粒子酸化亜鉛粉末は、低吸油量、見掛けの比容積が低いという優れた効果を有すると同時に、撥水性・撥油性に優れ、かつ製剤に安定配合が可能である。もちろん紫外線散乱効果にも優れた疎水化処理粉末であり、日焼け止め化粧料に極めて有用な疎水化粉末である。

そして、本願発明者等は、このようにして得られる(a)特定の微粒子酸化亜鉛粉末と、(b)揮発性シリコーンと、(c)C6〜C12のアルキルトリメチコンとを組み合わせると、化粧もち効果と同時に、洗浄容易性に極めて優れた日焼け止め化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

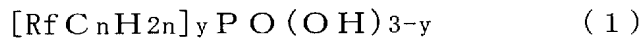
課題を解決するための手段

[0014] すなわち、本発明は、下記成分(a)〜(c)を含有することを特徴とする日焼け止め

化粧料を提供するものである。

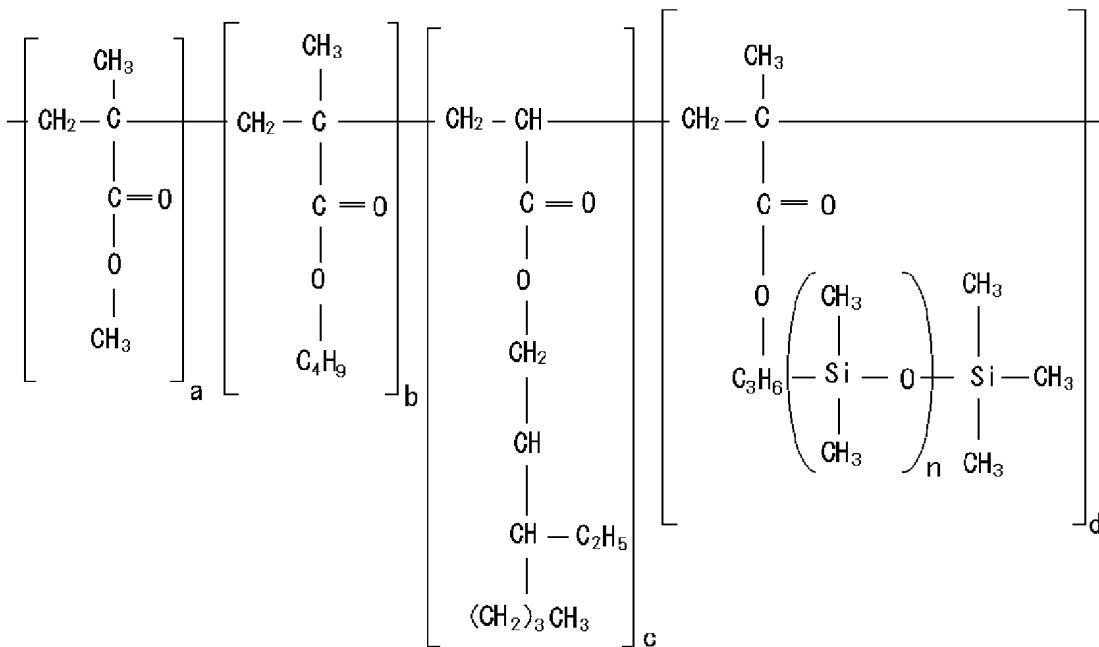
(a) 酸化亜鉛粉末を溶媒中に分散させて、
一般式(1)で示されるパーフルオロアルキルを有するリン酸エステルと、
一般式(2)で示される、分子量が30,000～300,000のアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシロキサンのもethyl基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエステルとにより
表面処理を行って疎水化処理酸化亜鉛粉末を製造する方法において、
1次粒子径1 μ m以下の微粒子酸化亜鉛粉末を使用し、溶媒の使用量を該酸化亜鉛粉末に対して50～90質量%の範囲の範囲で行うことにより製造される疎水化処理酸化亜鉛粉末。

[化3]



(式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基または、パーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状あるいは分岐状であって、単一鎖長のものであっても複合鎖長のものであってもよい。nは1～12の整数を示し、yは1～3の数を示す。)

[化4]



.....(2)

(式中、nは整数で、a, b, c, dは共重合体内のそれぞれのモル比であり、0であることはなく、dは、40モル%以上で60モル%以下である。)

(b)揮発性シリコーン

(c)C6〜C12のアルキルトリメチコン(但し全量に対して1〜10質量%)

[0015] また、本発明は、前記成分(b)揮発性シリコーンの含有量に対して、成分(c)C6〜C12のアルキルトリメチコンが12.5〜40質量%であることを特徴とする請求項1記載の日焼け止め化粧料を提供するものである。

[0016] さらに、本発明は、さらに、(d)親油性活性剤と、(e)水とを含有することを特徴とする上記の油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

[0017] また、本発明は、さらに、(f)有機変性粘度鉱物を含有する請求項1乃至3記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料を提供するものである。

[0018] さらに、本発明は、(g)不揮発性の非極性油及び／又は不揮発性のシリコーン油を実質的に含有していないか、含有している場合であっても、その配合量が日焼け止め化粧料全量に対して2質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載の日焼け止め化粧料を提供するものである。

[0019] また、本発明は、前記疎水化処理酸化亜鉛粉末の吸油量が10〜40mL/100gであることを特徴とする上記の日焼け止め化粧料を提供するものである。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、低吸油量かつ見掛けの比容積が低いという顕著な効果を発揮する微粒子酸化亜鉛粉末を利用して、洗浄容易性に極めて優れた日焼け止め化粧料を提供できる。すなわち、化粧持ち(撥水性・撥油性)に優れながら、使用後においても容易に洗い流せるという顕著な効果を発揮する。また、塗布し易く、塗布時の使用感にも優れている。

[0021] なお、本発明に使用する微粒子酸化亜鉛粉末は、低吸油量でありながら、比表面積が比較的高いことから、緩やかに凝集した処理粉体と考えられる。これにより、一般的なW/O型製剤の連続相に配合しても製剤として低粘度のものが得られやすく、また、比表面積が維持されていることから、肌に塗布した時のシェアではぐれて白浮きせずに効果的に長波長紫外線を防御することが可能となる。もちろん、撥水性・撥油性に優れ、かつ製剤に安定配合可能との効果も格別である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の製造方法の工程図を示した説明図である。

[図2]粉末量に対する溶媒使用量に対する吸油量と見掛けの比容積の値のグラフである。

[図3]粉末量に対する溶媒使用量と、一般式(1)のリン酸エステル／一般式(2)のエステルの比のパラメータに対する吸油量と見掛けの比容積の値のグラフである。

[図4]一般式(1)のリン酸エステル／一般式(2)のエステルの比のパラメータに対する接触角(対流動パラフィン)のグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明について詳述する。

[0024] (a)疎水化処理酸化亜鉛粉末

疎水化処理酸化亜鉛粉末は、特許文献6に記載された方法において、表面処理される化粧料顔料の代りに、1次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛粉末を表面処理することにより製造される。好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛粉末が使用される。なお、1次粒子径とは1次粒子の平均粒子径のことである。

[0025] 1次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛としては、例えば堺化学(株)製のFINEX

ー50、住友大阪セメント(株)製のZnO-350、石原産業(株)製の酸化亜鉛FZO-50、あるいはテイカ(株)製の微粒子酸化亜鉛MZ-500等を使用できる。また、WO99/25654号公報(特願平11-525984号)記載の微粒子酸化亜鉛粉末(カーネーションの花びら状の外観を有するもの)を使用できる。

[0026] 一般式(1)で示されるパーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルとしては、例えば、旭硝子(株)からAG-530の名称で市販されている水分散エマルジョンの固形分であるパーフルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩、またはこれと同じ分子構造を持つが塩の形が異なるパーフルオロアルキルリン酸エステルナトリウム塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルカリウム塩、パーフルオロアルキルリン酸アンモニウム塩等を酸を用いてアミン塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩を除去したものをを用いることができる。

[0027] 一般式(2)で示されるエステル(以下「アクリルシリコーン共重合物」と称する場合がある)としては、例えば、信越化学工業(株)からKP-541、KP-543、KP-545の名称で市販されているイソプロピルアルコール、酢酸ブチル、揮発性シリコーンに溶解された共重合物、あるいはKP-544と称するアクリルシリコーン共重合物をその他の有機溶媒に溶解したものが挙げられる。

[0028] 一般式(1)及び(2)にて示されるパーフルオロアルキルリン酸エステルとアクリルシリコーン共重合物の総被覆量は、微粒子酸化亜鉛粉末の比表面積を $X\text{m}^2/\text{g}$ とすると、 $X/5 \sim X/10$ 重量%に調整することにより、十分な撥水性と撥油性が得られる。この範囲外の量で被覆すると、一般式(1)のリン酸エステルが粉体表面以外で自らが粉末状に析出し粉末中に共存するようになり、また粉末同士の過剰な凝集が無視できなくなって長波長紫外部の防御能が低下する恐れがあり、あるいは撥水性・撥油性が不足する可能性がある。

したがって、表面処理される微粒子酸化亜鉛粉末の比表面積が $X(\text{m}^2/\text{g})$ の場合、一般式(1)のリン酸エステルと一般式(2)のエステルとの使用量の和は、該酸化亜鉛粉末に対して $X/10 \sim X/5$ 質量%の範囲で行われることが好ましい。

[0029] また、一般式(1)のリン酸エステルと前記一般式(2)のエステルとの使用量の質量比が、一般式(1)のリン酸エステル/一般式(2)のエステル=1~5で行うことが好ま

しく、さらに好ましくは、2〜4である。この範囲外であると、得られる粉末は、一般的に用いられる化粧料油分との親和性が低下したり、あるいは製剤として肌に塗布した時の耐水性(撥油性)が不足したりする場合がある。

[0030] この製造方法では、溶媒の量が酸化亜鉛粉末に対して50〜90質量%の範囲であることを特徴とする。表面処理剤の一般式(1)のリン酸エステルと一般式(2)のエステルを用いて、常法に従って表面処理を行うと、驚くべきことに、低吸油量、見掛けの比容積が低く撥水性・撥油性に優れた疎水化処理微粒子酸化亜鉛粉末が製造される。この溶媒の量は、粉末が分散する系内に存在するすべての溶媒の量であり、一般式(1)と(2)の化合物を除いたすべての溶液のことである。なお、粉末は予め溶媒に分散させて処理容器内に添加する必要はない。処理容器に、最初に粉末を添加し、次に一般式(1)と(2)の処理剤溶液(溶液)を添加し、最後に溶媒を添加して攪拌処理する方法が好ましい。

[0031] 溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶媒、揮発性シリコーン、アセトン等の有機溶媒である。イソプロピルアルコール(以下、IPAと記載)が好ましく用いられる。なお、本発明において、酸化亜鉛粉末に対して50〜90質量%用いる溶媒は、表面処理剤を予め溶解させる場合に用いる溶媒を含む、全溶媒量である。

[0032] 本発明の製造方法のフローシートを「図1」に示す。

(1)まず、処理容器に、1次粒子径1 μ m以下の微粒子酸化亜鉛粉末、表面処理剤の一般式(1)のリン酸エステルと一般式(2)のエステル、溶媒とを添加する。添加の順は特に問われないが、粉末、処理剤(溶液)、溶媒の順で添加することが好ましい。

表面処理剤は、そのまま添加しても、予め溶媒に溶かした状態で添加しても良いが、製造効率上、予め溶媒に溶かした状態で添加することが好ましい。

表面処理剤を溶解する溶媒は制限されない。通常はイソプロピルアルコールなどの溶媒に30〜70%程度に溶解させた状態で添加するのが扱いやすい。

さらに加える溶媒量としては、処理剤を予め溶かすための溶媒との合計量が、被処理粉末量に対して50〜90質量%であることが好ましく、さらに好ましくは60〜80質量%である。50質量%未満では溶媒中に粉末が十分に分散しきれず凝集したまま

被覆される(不完全な表面処理の)割合が高くなる。一方、90質量%より多い量では粉末は十分に分散されるものの、見掛けの比容積が下がりにくく、また被覆そのものは溶媒がほとんど除去されるタイミングで行われるため、その領域に達するまでの溶媒除去時間が長くなる。即ち溶媒が過剰で、かつ非効率的でもあるので好ましくない。

粉末を混合(分散)させる方法は特に限定されないが、通常は適当な混合(分散)機、例えば回転ボールミル、振動式ボールミル、遊星型ボールミル、サンドミル、アトライター、バグミル、ポンミキサー、プラネタリーミキサー、らいかい機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ニーダー、媒体攪拌ミル(ビーズミル)等を用いて行う。

混合時間は制限されないが、通常0.1～2hで行なう。

(2) 次に溶媒除去を行う。溶媒除去は分散液を攪拌及び場合により適当に加熱をしながら行う。さらに効率的にはトラップを備えた真空ポンプで減圧状態を保つことで行うことができる。

(3) 次に粉砕を行う。粉砕方法は特に限定されないが、高速回転粉砕機(ハンマーマイル、ケージミル、ピンミル、ディスインテグレーター、スクリーンミル、ターボ型ミル、遠心分級ミル等)、ボールミル(転動ミル、振動ボールミル、遊星ミル)、攪拌ミル(タワーミル、攪拌槽型ミル、流通管型ミル、アニュラーミル)、ラボミル、ジェットミル、剪断ミル、圧縮摩砕型粉砕機、コロイドミル等により行う。

(4) 最後に乾燥する。

乾燥は電熱式タイプの加熱乾燥機、あるいは加熱した気体を供給して行う乾燥機等を用いて行う。

乾燥時間は、特に限定されないが、1h～250h、乾燥温度は50～150℃の範囲で行うことが望ましい。これ以外で行うと、十分な乾燥が行われないか、あるいは処理剤の劣化が起こる恐れがある。

[0033] 上記により得られる微粒子酸化亜鉛粉末は、低吸油量、見掛けの比容積が低いという顕著な効果を有する。

本発明に用いる微粒子酸化亜鉛粉末の好ましい吸油量は15～40mL/100gである。

この吸油量は、JISK5101 21.に準じた方法、あるいは市販の吸油量測定機器を用いて測定される数値である。

また、本発明に用いる微粒子酸化亜鉛粉末の好ましい見掛けの比容積は0.5〜0.9mL/gである。

この見掛けの比容積は、JISK5101 20.2記載のタップ法に準じて測定される1g当たりの容積(mL)を表す数値(mL/g)である。

[0034] 本発明に使用する(a)成分の疎水化粉末は上述の通りである。微粒子酸化亜鉛粉末は、低吸油量、見掛けの比容積が低いという優れた効果を有すると同時に、撥水性・撥油性に優れ、かつ製剤に安定配合可能なものであり、紫外線散乱効果にも優れている。

[0035] <配合量の説明>

本発明の日焼け止め化粧において、(a)成分の疎水化粉末は、好ましくは0.1〜60質量%、より好ましくは1〜40質量%程度配合される。0.1質量%未満では、紫外線防御効果を十分に得ることができず、逆に60質量%を越えて配合すると、塗布部が白浮きしてしまう場合がある。また、粉っぽい使用性になることがある。

油中水型乳化化粧料の場合には1〜40質量%配合されることが好ましい。

[0036] (b)揮発性シリコーン

本発明に使用する(b)成分の揮発性シリコーンは、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルトリメチコン、デカメチルテトラシロキサンであり、単独または2種以上が目的に応じて組み合わせて配合される。

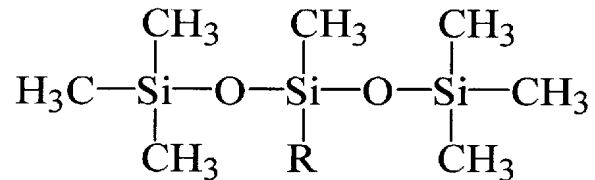
<配合量の説明>

配合量は適宜決定されるが、油中水型乳化組成物とする場合には10〜35重量%配合することが好ましい。10重量%未満の場合安定な油中水型乳化組成物を得るためには必然的に他の油分の配合量が多くなるためさっぱりした使用感触といった揮発性シリコーン配合のメリットが得られにくくなる。35重量%を越えると塗布中のなじみが遅くなり、使用感触が油っぽくなるため好ましくない。

[0037] (c)C6〜C12のアルキルトリメチコン(但し全量に対して1〜10質量%)

本発明に使用される、アルキル基の炭素原子数が6〜12(C6〜C12)のアルキルトリメチコンは、下記一般式で表わされる。

[化5]



(ただし、Rは炭素数6〜12の直鎖又は分岐アルキル基である。)

例えば、カプリルメチコン、ラウリルメチコン等があげられる。

市販品としては、SS-3408(日本ユニカー株式会社社製)、SILCARE 41M10(Clariant社製)があげられる。

<配合量の説明>

配合量は日焼け止め化粧料全量に対して1〜10重量%配合することが好ましい。1重量%未満の配合量であると洗浄容易性の効果が得られず、10重量%を超えて配合しても洗浄容易性効果に差が認められず不経済である。

本発明においては、洗浄容易性を有しつつ良好な塗布感触を得るために、前記成分(b)揮発性シリコーンの含有量に対して、成分(c)C6〜C12のアルキルトリメチコンが12.5〜40質量%であることが好ましい。

12.5質量%未満では、塗布時に粉末のきしみを感じる場合があり、また40質量%を超えて配合すると、化粧料の肌へのなじみが悪くなる傾向がある。

[0038] 本発明の日焼け止め化粧料は、さらに(d)親油性活性剤を配合して、油中水型乳化日焼け止め化粧料とすることにより、伸びが良く、さっぱりとした使用性の日焼け止め化粧料にすることができる。

(d)親油性活性剤としては、通常化粧料に用いられるものであれば限定されないが、好ましくは、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが用いられる。ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとしては、直鎖型のものであっても、分岐型のものであってもよく、市販品としては、シリコーンKF-6017、シリコーンKF-6028(信越化学工業社製)があげられる。

<配合量の説明>

配合量は日焼け止め化粧料全量に対して0.5〜4質量%が好ましい。0.5質量%以下では、油中水型乳化化粧料とした場合に乳化安定性が悪くなる場合がある。また、4質量%以上配合しても乳化安定性のさらなる向上は得られず、かえって皮膚への刺激やべたつきが生じる原因となる。

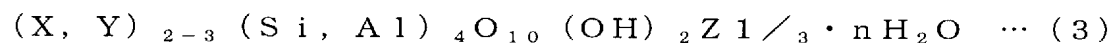
[0039] (e) 水

本発明の日焼け止め化粧料を、油中水型乳化日焼け止め化粧料として用いる場合には、水が1〜60質量%範囲で適宜配合される。

[0040] 本発明の油中水型乳化日焼け止め化粧料は、さらに(f)有機変性粘度鉱物を配合することにより、安定性を向上させ、塗布の時の伸びがよく、みずみずしい使用感を付与することができる。

本発明に配合される(f)有機変性粘土鉱物は、乳化助剤として用いられものである。この有機変性粘土鉱物は、三層構造を有するコロイド性含水ケイ酸アルミニウムの一種で、一般に下記一般式(3)で表される粘土鉱物を第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で変性したものである。

[化6]

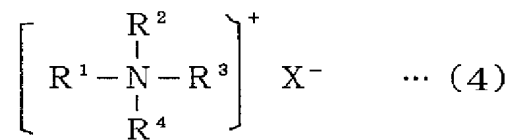


(但し、X=Al, Fe(III), Mn(III), Cr(III)、Y=Mg, Fe(II), Ni, Zn, Li、Z=K, Na, Ca)

具体的にはモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト等の天然または合成(この場合、式中の(OH)基がフッ素で置換されたもの)のモンモリロナイト群(市販品ではビーガム、クニピア、ラポナイト等がある。)およびナトリウムシリシクマイカやナトリウムまたはリチウムテニオライトの名で知られる合成雲母(市販品ではダイモナイト:トピー工業(株)等がある。)等の粘土鉱物を第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤で処理して得られる。

ここで用いられる第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は、下記一般式(4)で表されるものである。

[化7]



(式中、 R^1 は炭素数10～22のアルキル基またはベンジル基、 R^2 はメチル基または炭素数10～22のアルキル基、 R^3 および R^4 は炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、 X はハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。)

かかる第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤としては、例えばドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アラキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アラキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アラキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および相当するブロミド等、更にはジパルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等が挙げられる。本発明の実施にあたっては、これらのうち一種または二種以上が任意に選択される。

有機変性粘土鉱物の代表的なものとしては、ジメチルアルキルアンモニウムヘクトライト、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム処理ケイ酸アルミニウムマグネシウム等が挙げられる。市販品としては、ベントン27(ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド処理ヘクトライト:ナショナルレッド社製)およびベントン38(ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド処理ヘクトライト:ナショナルレッド社製)が好ましい。

[0041] 本発明においては、(g) 不揮発性の非極性油及び／又は不揮発性のシリコーン油を実質的に含有していないか、含有している場合であっても、その配合量が日焼け止め化粧料全量に対して2質量%以下であることが好ましい。(g) 不揮発性の非極性油及び／又は不揮発性のシリコーン油の配合量が少ないほど、洗浄が容易になり、2質量%を超えて配合すると、洗浄しづらく通常の洗浄では肌に残留する傾向が高くなる。

不揮発性の非極性油としては、例えば、スクワラン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン等の炭化水素系油分があげられる。

不揮発性のシリコーン油としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサンや、ポリエーテル、脂肪酸変性ポリシロキサン、高級アルコール変性ポリシロキサン、アミノ酸変性ポリシロキサン等があげられる。

[0042] 本願発明の日焼け止め化粧料の形態は問わず、例えば、油性化粧料、油性固型化粧料、油中水型乳化化粧料とすることができる。使用性の点から、油中水型乳化化粧料とすることが好ましい。

実施例

[0043] 本発明を実施例により具体的に説明する。本発明の技術範囲はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量については特記しない限り、質量%で示す。

[0044] (a) 疎水化処理酸化亜鉛粉末

「製造例1」

炭素数12の一般式(1)のパーフルオロアルキルリン酸エステル(Rf: 炭素数10, $n = 2$, $1 \leq y \leq 2$)を300g、及び一般式(2)のエステル(アクリルシリコーン共重合体: 信越化学工業社製KP-544: 一般式(2)で示される、分子量が30,000〜300,000のアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシロキサンのメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエステル)100g、IPA(溶媒)を3.5kg用意した。これらを用い、上記一般式(1)のリン酸エステルの50質量%溶液と上記一般式(2)のエステルの60質

量%溶液を調製した。

20Lの高速攪拌混合機に、WO99/25654号公報(特願平11-525984号)記載の微粒子酸化亜鉛粉末(カーネーションの花びら状の外観を有するもの、比表面積(X) = $60\text{m}^2/\text{g}$) 5kgを入れ、上記一般式(1)のリン酸エステルの溶液と、上記一般式(2)のエステルの溶液入れた。さらに残りのIPAを入れ、全溶媒量となるトータルのIPA量を3.5kgとした。その後、60℃で1時間攪拌した後、120℃に加温し高速攪拌混合機内を減圧にして約2時間保ち、溶媒であるIPAを完全に除去した。

[0045] 次に、混合機内から払い出した後、2mmスクリーンを備えたハンマーミルで粉碎し、130℃で24h加熱することにより、炭素数が12のパーフルオロアルキルリン酸エステル6%と、アクリルシリコーン共重合体2%で表面被覆した微粒子酸化亜鉛を得た。

[0046] 粉末の吸油量は、JISK5101の方法に準じ、油分としてシリコーン油を用いて測定した結果、30.8mL/100gであった。粉末の見掛けの比容積は、JISK5101 20.2記載のタップ法に準じて測定した結果、0.71mL/gであった。粉末の接触角は、粉末を錠剤成型機等を用いてペレットを作製し、この上に流動パラフィンを滴下して形成される接触角を測定した結果、52°であった。

製造例1の製造方法における溶媒の使用量は該酸化亜鉛粉末に対して70質量%である。

また、一般式(1)のリン酸エステルと一般式(2)のエステルとの使用量の和は、8%であり、一般式(1)のリン酸エステル/一般式(2)のエステル=3である。

[0047] 「製造例2〜10、比較製造例1〜3」

製造例1と同様にして製造した。すなわち、後述の製造処方「表1」に従い、微粒子酸化亜鉛粉末、炭素数12の一般式(1)のパーフルオロアルキルリン酸エステル(R_f :炭素数10, $n=2$, $1 \leq y \leq 2$)、及び一般式(2)のエステル(アクリルシリコーン共重合体:信越化学工業社製KP-544:一般式(2)で示される、分子量が30,000〜300,000のアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシロキサンのメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエステル)、及びIPA(溶媒)を用意した。

20Lの高速攪拌混合機に、微粒子酸化亜鉛粉末5kgを入れ、次に予めIPAに溶解

させた上記一般式(1)のリン酸エステル50質量%溶液と上記一般式(2)のエステルの60質量%溶液を入れた。さらに全溶媒量となるトータルのIPA量を調整するためIPAを加えた。その後、60℃で1時間攪拌した後、120℃に加温し高速攪拌混合機内を減圧にして約2時間保ち、溶媒であるIPAを完全に除去し、表面被覆微粒子酸化亜鉛を得た。

また、製造例1と同様にして、得られた粉末の吸油量、見掛けの比容積、流動パラフィンに対する接触角を測定した。

[0048] 製造例及び比較製造例を「表1」及び「表2」にまとめると次のようになる。

[表1]

	微粒子 酸化亜鉛	X m ² /g	一般式 (1) g	一般式 (2) g	(1)/(2) 比	処理剤合計 /粉末 質量%	IPA全量 kg	溶媒量 /粉末 質量%
製造例1	花びら状 *1)	60	300	100	3	8	3.5	70
製造例2	FINEX-50 *2)	50	300	100	3	8	3.5	70
製造例3	花びら状 *1)	60	300	100	3	8	2.5	50
製造例4	花びら状 *1)	60	300	100	3	8	4.5	90
製造例5	花びら状 *1)	60	375	125	3	10	3.5	70
製造例6	花びら状 *1)	60	200	200	1	8	3.5	70
製造例7	花びら状 *1)	60	334	66	5	10	3.5	70
比較製造例1	花びら状 *1)	60	300	100	3	8	2.0	40
製造例8	花びら状 *1)	60	150	300	0.33	8	3.5	70
比較製造例2	花びら状 *1)	60	300	100	3	8	5.0	100
製造例9	花びら状 *1)	60	600	200	3	16	3.5	70
製造例10	花びら状 *1)	60	350	50	7	8	3.5	70
比較製造例3	花びら状 *1)	60	400	0	∞	8	3.5	70

*1) WO99/25654号公報(特願平11-525984号)記載の微粒子酸化亜鉛粉末(カーネーションの花びら状の外観を有するもの、比表面積(X) = 60m²/g)

*2) 微粒子酸化亜鉛FINEX-50(堺化学社製、比表面積(X) = 50m²/g)

[表2]

	吸油量 mL/100g	比容積 mL/g	接触角 deg.
製造例1	30.8	0.71	52
製造例2	35.8	0.60	55
製造例3	36.7	0.84	51
製造例4	19.9	0.52	53
製造例5	18.4	0.56	57
製造例6	22.0	0.59	38
製造例7	27.1	0.63	59
比較製造例1	57.1	1.57	56
製造例8	12.2	0.43	26
比較製造例2	23.5	0.97	55
製造例9	13.6	0.45	56
製造例10	36.5	1.13	62
比較製造例3	33.5	0.95	91

[0049] また、以上の表面処理条件を、粉末量に対する溶媒使用量と、一般式(1)のリン酸エステル／一般式(2)のエステルの比のパラメータに対する吸油量と見掛けの比容積の値をグラフに示すと、「図2」、「図3」及び「図4」のようになる。

[0050] これらの図から、粉末量に対する溶媒量をコントロールして見掛けの比容積と吸油量を適度に制御することにより、化粧品、特に油分に分散することを特徴とする化粧品に極めて配合(分散)し易くすることができる。また、処理剤の比率と量は、比容積と吸油量に影響することはもちろん、化粧持ち(撥水性・撥油性)向上に寄与する撥油性とも関連があることから、これらの条件を選択することにより、化粧品調製時の処方幅(特にフッ素化合物で被覆された粉末と既存原料との親和性向上)と化粧品としての機能を両立できる。したがって、本発明に用いる(a)疎水化処理酸化亜鉛粉末は、日焼け止め化粧品に極めて有用な疎水化処理粉末であることが分かる。

[0051] 次に、本発明の日焼け止め化粧品の実施例を説明する。表3の処方の油中水型乳化化粧料を常法により製造し、その効果を下記により評価した。

[0052] <化粧もち(撥水性・撥油性)効果の評価>

10人の専門パネルに実際に使用してもらい、化粧もち効果について以下の基準で評価した。

◎:7〜10人が化粧もち(撥水性・撥油性)が良いと回答した。

○:4〜6人が化粧持ち(撥水性・撥油性)が良いと回答した。

△:2〜3人が化粧もち(撥水性・撥油性)が良いと回答した。

×:0〜1人が化粧もち(撥水性・撥油性)が良いと回答した。

[0053] <洗浄容易性の評価>

10人の専門パネルに実際に使用してもらい、洗浄容易性(落ちやすさ)について以下の基準で評価した。

◎:7〜10人が洗浄しやすいと回答した。

○:4〜6人が洗浄しやすいと回答した。

△:2〜3人が洗浄しやすいと回答した。

×:0〜1人が洗浄しやすいと回答した。

[0054] [表3]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
(e) イオン交換水	30.2	—	30.2	30.2	20.2
1, 3-ブチレングリコール	5	—	5	5	5
(b) オクタメチルシクロテトラシロキサン	28	47.5	28	28	28
(c) カプリリルメチコン	5	15	—	5	—
ジメチルシリコーン (6 cs)	—	—	5	—	5
(d) 分岐型ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製KF-6028)	1	—	1	1	1
(d) ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製KF-6017)	—	—	—	—	—
(a) 疎水化処理酸化亜鉛粉末 (製造例1)	18	25	—	—	—
5%メチルヒドロジェン処理酸化亜鉛 (FINE X-50、堺化学社製)	—	—	18	18	18
球状PMMA (マイクロスフェアM306)	5	5	5	5	5
オクチルメトキシシンナメート	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
エデト酸塩	0.1	—	0.1	0.1	0.1
フェノキシエタノール	0.2	—	0.2	0.2	0.2
化粧持ち (撥水性・撥油性)	◎	○	○	○	○
洗浄容易性	◎	○	×	△	△

本発明の日焼け止め化粧料である実施例1及び2は、化粧持ち(撥水性・撥油性)と、洗浄容易性に優れることがわかる。(a)カプリリルメチコンを配合しない、比較例1は洗浄容易性において、著しく劣る。

また、製造例2〜10の(a)疎水化処理酸化亜鉛粉末を配合した場合も同様の効果が得られる。

なお、本発明に使用する(a)微粒子酸化亜鉛粉末は、低吸油量でありながら、比表面積が比較的高いことから、緩やかに凝集した処理粉体と考えられる。これにより、一般的なW/O型製剤の連続相に配合しても製剤として低粘度のものが得られやすく、また、比表面積が維持されていることから、肌に塗布した時のシェアでほぐれて白

浮きせずに効果的に長波長紫外線を防御することが可能となる。もちろん、撥水性・撥油性に優れ、かつ製剤に安定配合可能との効果も格別である。製造例の代りに、比較製造例の疎水化処理酸化亜鉛粉末を配合すると、低吸油量、見掛けの比容積が低いために、上記効果は十分に発揮されない。

[0055] [表4]

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(e) イオン交換水	31.2	35.2	31.2	30.7	30.7
1, 3-ブチレングリコール	5	5	5	5	5
(b) オクタメチルシクロテトラシロキサン	28	19.5	25	25	24
(c) カプリリルメチコン	3	8	6	6	6
ジメチルシリコーン (6cs)	—	—	—	1	2
(d) 分岐型ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製KF-6028)	1.5	1.5	—	1.5	1.5
(d) ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製KF-6017)	—	—	2	—	—
(a) 疎水化処理酸化亜鉛粉末 (製造例1)	18	18	18	18	18
5%メチルヒドロジェン処理酸化亜鉛 (FINEX-50、堺化学社製)	—	—	—	—	—
球状PMMA (マイクロスフェアM306)	5	5	5	5	5
オクチルメトキシシナメート	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
エドト酸塩	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化粧持ち (撥水性・撥油性)	○	◎	◎	◎	◎
洗浄容易性	◎	◎	◎	◎	○

上記実施例3～7の日焼け止めについては、いずれも、良好な化粧もち (撥水性・撥油性) と、洗浄容易性を有していた。(b) に対する (c) の含有量が11質量%である実施例3においては、塗布時に多少の粉末のきしみ感が感じられ、また、(b) に対する (c) の含有量が41質量%である実施例4については、塗布時に肌へのなじみが多少劣った。

[0056] 以下にその他の本発明の実施例を挙げる。いずれも、化粧持ち (撥水性・撥油性) と、洗浄容易性に優れた日焼け止め化粧料である。

[0057] 実施例8: W/O型乳化日焼け止めクリーム

ジメチルポリシロキサン	0.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	28
ラウリルメチコン	6
トリメチルシロキシケイ酸	0.5
ポリエーテル変性シリコーン	3

(信越化学社製KF-6017)

ジプロピレングリコール	5
製造例2で得られた酸化亜鉛	18
パラベン	適量
フェノキシエタノール	適量
エデト酸三ナトリウム	適量
パラメキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	7.5
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	1
球状PMMA粉末	4
精製水	残余
香料	適量

[0058] 実施例9:W/O型乳化日焼け止めクリーム

ヘキシリルメチコン	5
デカメチルシクロペンタシロキサン	25
メチルトリメチコン	5
分岐型ポリエーテル変性シリコーン	3

(信越化学社製KF-6028)

1, 3-ブチレングリコール	5
微粒子酸化チタン(テイカ社製MT-100TV)	5
製造例3で得られた酸化亜鉛	12
パラベン	適量
フェノキシエタノール	適量
エデト酸三ナトリウム	適量
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	1
球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末	5
精製水	残余
香料	適量

[0059] 実施例10:二層型W/O日中用乳液

カプリリルメチコン	7
デカメチルシクロペンタシロキサン	15
デカメチルテトラシロキサン	13
分岐型ポリエーテル変性シリコーン (信越化学社製KF-6028)	1.5
1, 3-ブチレングリコール	5
スクワラン	0.5
タルク	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.1
酢酸トコフェロール	0.1
エデト酸三ナトリウム	0.05
パラメキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	5
製造例4で得られた酸化亜鉛	10
ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	0.5
球状ポリエチレン末	3
フェノキシエタノール	適量
エタノール	5
精製水	残余
香料	適量

産業上の利用可能性

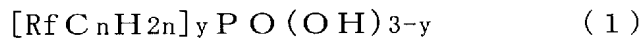
- [0060] 本発明によれば、撥水性・撥油性に優れ、吸油量及び見掛けの比容積が低い特質を有する疎水化合物処理微粒子酸化亜鉛粉末を配合して、化粧持ち(撥水性・撥油性)と、洗浄容易性に優れた日焼け止め化粧料を提供できる。

請求の範囲

[1] 下記成分(a)～(c)を含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

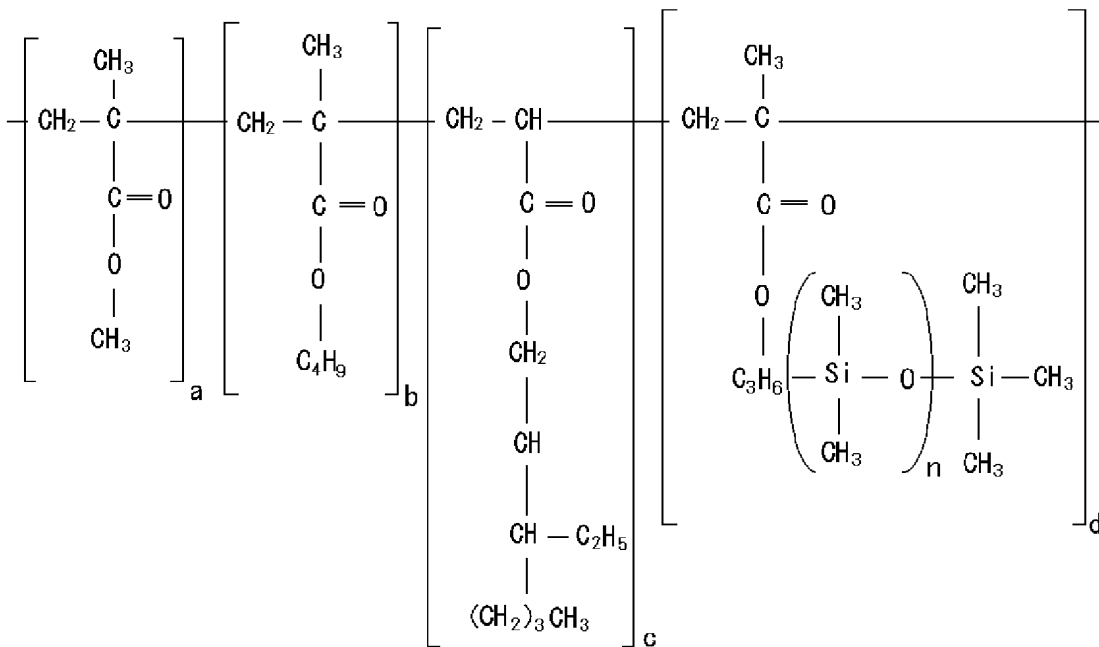
(a)酸化亜鉛粉末を溶媒中に分散させて、
一般式(1)で示されるパーフルオロアルキルを有するリン酸エステルと、
一般式(2)で示される、分子量が30,000～300,000のアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシロキサンにメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエステルとにより
表面処理を行って疎水化処理酸化亜鉛粉末を製造する方法において、
1次粒子径1 μm以下の微粒子酸化亜鉛粉末を使用し、溶媒の使用量を該酸化亜鉛粉末に対して50～90質量%の範囲の範囲で行うことにより製造される疎水化処理酸化亜鉛粉末。

[化1]



(式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基または、パーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状あるいは分岐状であって、単一鎖長のものであっても複合鎖長のものであってもよい。nは1～12の整数を示し、yは1～3の数を示す。)

[化2]



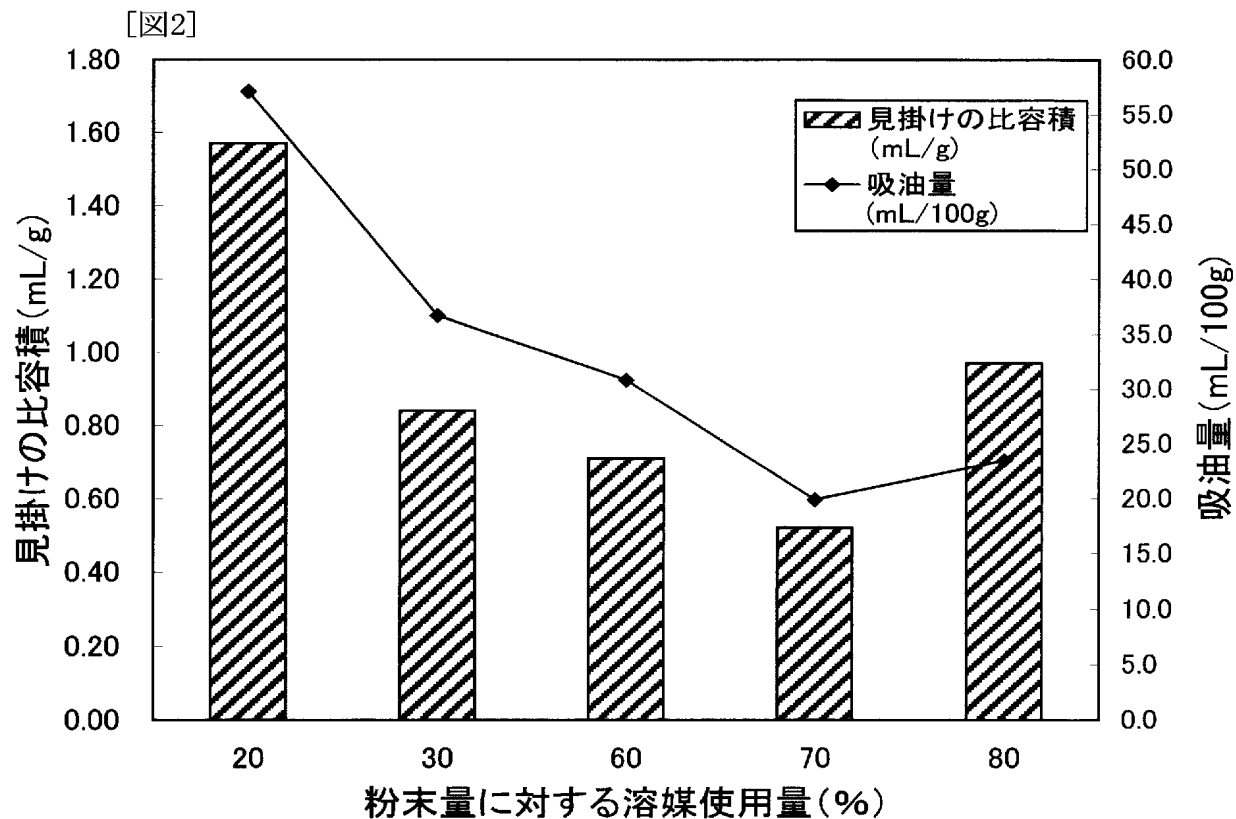
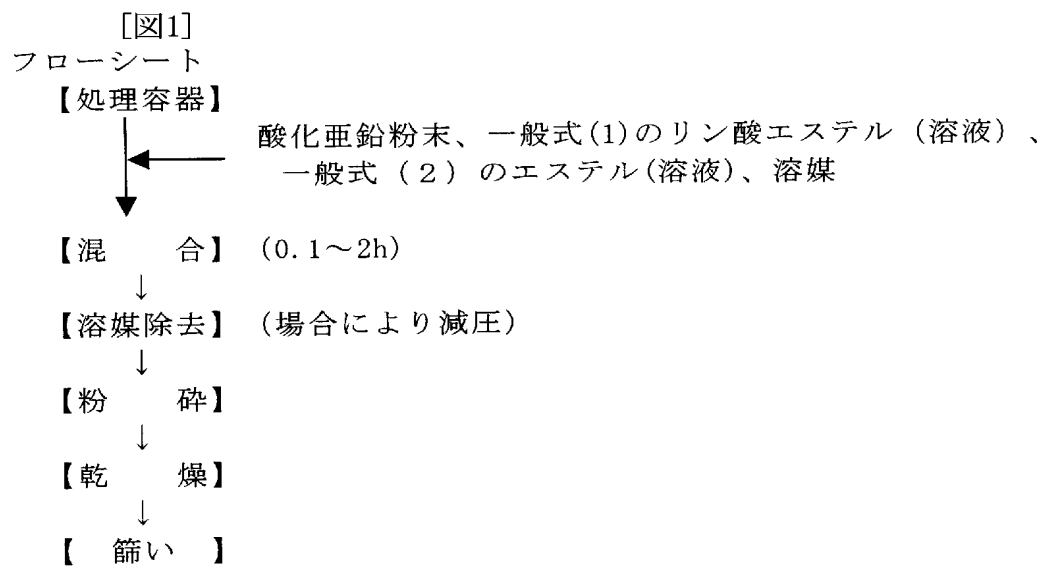
.....(2)

(式中、nは整数で、a, b, c, dは共重合体内のそれぞれのモル比であり、0であることはなく、dは、40モル%以上で60モル%以下である。)

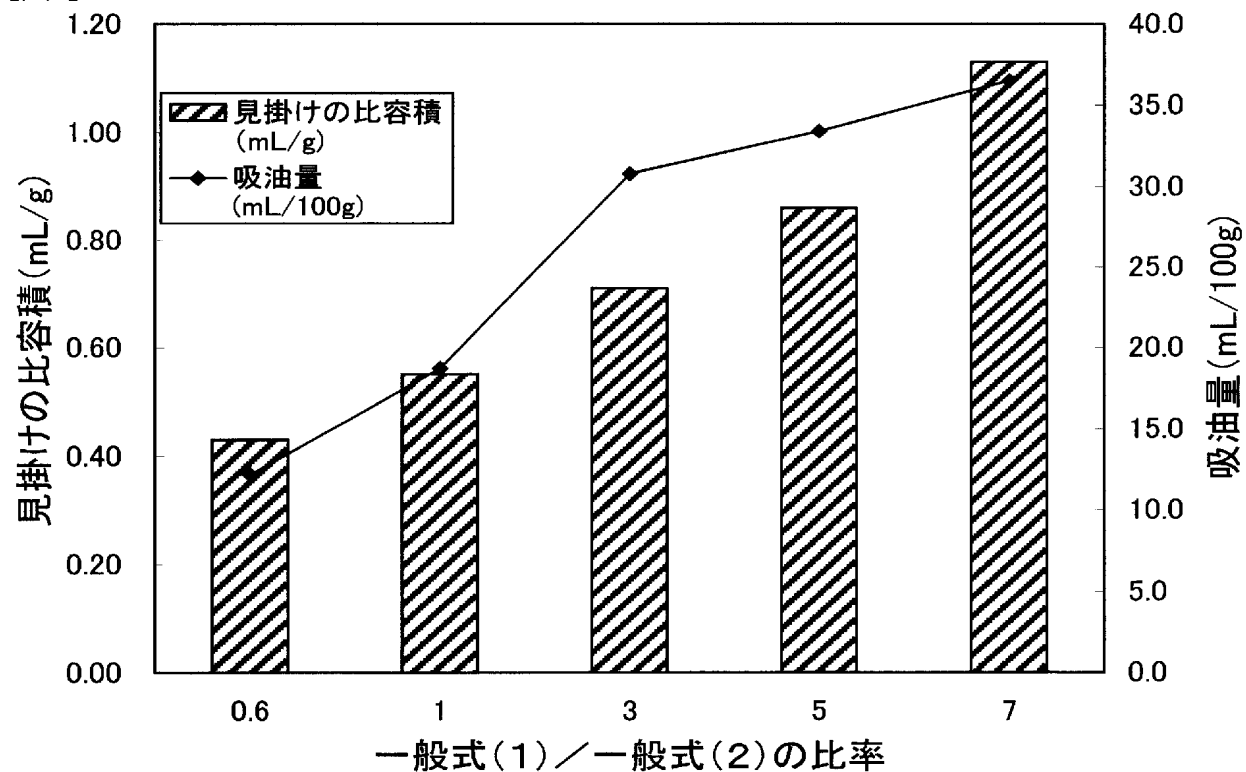
(b)揮発性シリコーン

(c)C6〜C12のアルキルトリメチコン(但し全量に対して1〜10質量%)

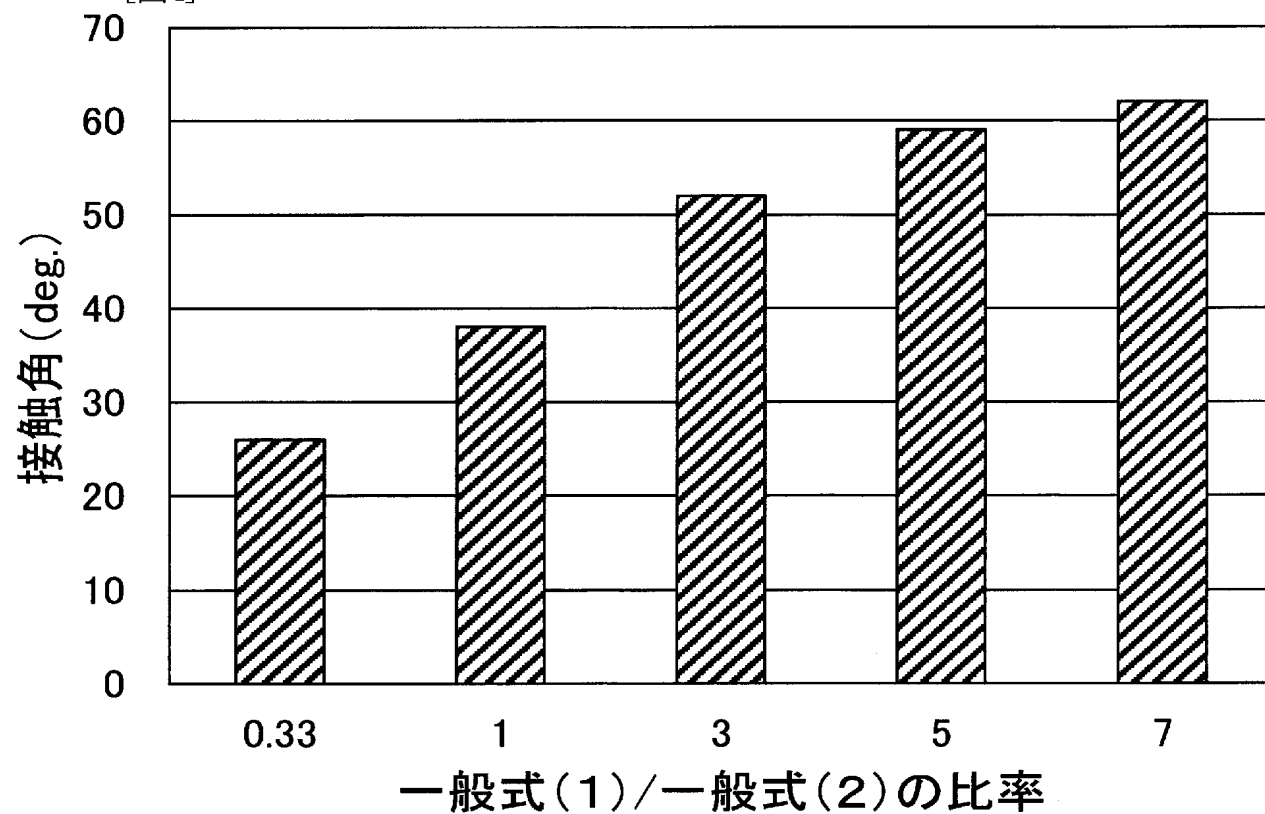
- [2] 前記成分(b)揮発性シリコーンの含有量に対して、成分(c)C6〜C12のアルキルトリメチコンが12.5〜40質量%であることを特徴とする請求項1記載の日焼け止め化粧料。
- [3] さらに、(d)親油性活性剤と、(e)水とを含有することを特徴とする請求項1又は2記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。
- [4] さらに、(f)有機変性粘度鉱物を含有する請求項1乃至3記載の油中水型乳化日焼け止め化粧料。
- [5] (g)不揮発性の非極性油及び／又は不揮発性のシリコーン油を実質的に含有していないか、含有している場合であっても、その配合量が日焼け止め化粧料全量に対して2質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載の日焼け止め化粧料。
- [6] 前記疎水化処理酸化亜鉛粉末の吸油量が10〜40mL/100gであることを特徴とする請求項1乃至5記載の日焼け止め化粧料。



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ A61K7/42-44, C09C1/04, 3/08-12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-226631 A (Shiseido Co., Ltd.), 12 August, 2003 (12.08.03), (Family: none)	1-6
A	JP 2001-302455 A (Daito Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 October, 2001 (31.10.01), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2005 (13.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ A61K7/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ A61K7/42-44, C09C1/04, 3/08-12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-226631 A（株式会社資生堂）2003.08.12（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2001-302455 A（大東化成工業株式会社）2001.10.31（ファミリーなし）	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大宅 郁治

4 C

8829

電話番号 03-3581-1101 内線 3452